

MODIFIKASI METODA ASTM UNTUK ANALISIS URANIUM DENGAN KONSENTRASI 1 gU/L MENGGUNAKAN TITROPROSESOR

Sigit¹, Noor Yudhi¹, Rahma Yanda²

1. Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir - BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan, 15314

2. Fakultas MIPA, Universitas Andalas Padang

e-mail: sigit@batan.go.id

(Naskah diterima: 02-09-2013, disetujui: 25-09-2013)

ABSTRAK

MODIFIKASI METODA ASTM UNTUK ANALISIS URANIUM DENGAN KONSENTRASI 1 gU/L MENGGUNAKAN TITROPROSESOR. Telah dilakukan penentuan uranium dalam larutan radioaktif secara titrasi potensiometrik menggunakan titroprosesor dengan memodifikasi metode ASTM C 799-83 yaitu pengurangan volume pereaksi menjadi 10, 15, 20 dan 30% dari masing-masing volume pereaksi yang digunakan dalam ASTM yaitu asam sulfamat, asam pospat, ferro sulfat, ammonium molibdat dan vanadium sulfat. Di samping itu juga dipelajari variasi keasaman 1, 2, 3 dan 4N serta konsentrasi uranium dalam umpan 1, 2, 3 dan 4 g/L. Tujuan penelitian adalah memperoleh kondisi relatif baik untuk analisis uranium dalam larutan yang mengandung uranium sekitar 1 g/L yang kemudian dapat diterapkan untuk analisis uranium dalam limbah cair radioaktif. Sampel dimasukkan ke dalam gelas piala, lalu elektroda platina dimasukkan hingga tercelup dan titrasi potensiometrik dimulai dengan menjalankan titroprosesor. Hasil percobaan menunjukkan bahwa larutan yang mengandung uranium dengan konsentrasi 1 gU/L dapat dianalisis dengan modifikasi volume pereaksi 10% dari volume pereaksi pada ASTM dan memberikan presisi 3,02%, RSD 0,0302 dan akurasi 95,11%, sedangkan untuk variasi keasaman, diperoleh hasil relatif baik yaitu keasaman 4N yang ditunjukkan oleh presisi dan penyimpangan yang paling kecil dengan akurasi >95% dan dapat digunakan untuk analisis uranium pada konsentrasi 1-4 g/L dengan presisi 1,33 – 3,17 dan akurasi ≥99,99%. Pada analisis limbah effluen (LE) cair radioaktif dengan kode LE-15 dan LE-3 menggunakan modifikasi metode ASTM diperoleh konsentrasi uranium masing-masing 0,0558 g/L dan 0,6139 g/L.

Kata kunci: modifikasi metode ASTM, penentuan uranium, limbah radioaktif cair, titroprosesor.

ABSTRACT

MODIFICATION OF ASTM METHOD FOR URANIUM ANALYSIS WITH CONCENTRATION 1 gU/L USING TITROPROCESSOR. Determination of uranium concentration in radioactive solution has been done by modified potentiometric method of ASTM C 799-83. The modification includes reagent volume reduction to 10%, 15%, 20% and 30% of reagent volume used in the ASTM, i.e. sulfamic acid, phosphate acid, ferrous sulfate, ammonium molybdate and vanadium sulfate. This research also studied variation in the acidity of 1, 2, 3, and 4N and uranium concentration in the feed of 1, 2, 3 and 4 g/L. The research objective is to determine the relatively good condition for

the analysis of uranium solution containing approximately 1 g/L uranium. This modified method may be applied to the analysis of uranium in radioactive liquid waste. Samples were loaded into a glass cup with a platinum electrode immersed, and potentiometric titration began by running titroprosesor. The results show that a solution containing uranium with a concentration of 1 g/L can be analyzed with the modified reagent volume to 10% of the reagent volume according to the ASTM with 3.02% precision, 0.0302 RSD and 95.11% accuracy. The variation of acidity gave good result at a relative acidity of 4N, which is shown by the precision and the smallest deviation with an accuracy of > 95%. This condition can be used for the analysis of uranium at a concentration of 1-4 gU/L with a precision of 1.33 to 3.17 and an accuracy of $\geq 99,99\%$. Analysis of radioactive liquid waste labeled with LE-15 and LE-3 by this modified ASTM method gives a value of uranium concentration of 0,0558 g/L and 0,6139 g/L respectively.

Keywords: ASTM method modification, uranium determination, liquid radioactive waste, titroprosesor.

PENDAHULUAN

Siklus bahan bakar nuklir dapat dibagi menjadi dua bagian besar yaitu *front end* dan *back end*. Bagian *front end* meliputi tahapan operasi mulai dari penambangan uranium, *refining*, konversi, pengayaan, fabrikasi bahan bakar sampai pemakaian dalam reaktor, sedangkan *back end* meliputi pengolahan bakar nuklir bekas setelah iradiasi di dalam reaktor seperti olah ulang, penyimpanan limbah radioaktif, pemungutan dan pemisahan uranium-plutonium^[1]. Bahan bakar nuklir dapat digunakan di reaktor pembangkit listrik tenaga nuklir (PLTN) sampai 5 tahun, setelah itu pemakaiannya kurang efisien dan perlu untuk diganti. Bahan bakar setelah diiradiasi di reaktor disebut dengan bahan bakar nuklir bekas yang sangat radioaktif. Bahan bakar bekas tersebut dapat diolah kembali untuk memisahkan sisa uranium dan produk plutonium dari hasil fisi, kemudian untuk memisahkan uranium dan plutonium dapat dikelola dengan proses PUREX (*Plutonium Uranium Extraction*)^[2]. Dalam proses ekstraksi tersebut digunakan ekstraktan Tri Butil Phosphat (TBP) dengan pengencer kerosin. Penelitian ekstraksi uranium dengan proses dingin (*non-irradiated*) telah banyak dilakukan.

Pengolahan uranium dalam instalasi nuklir menghasilkan limbah radioaktif. Jenis

limbah radioaktif dari segi tingkatan aktivitas dapat dibagi menjadi limbah radioaktif aktivitas rendah, sedang dan tinggi; dari umur radionuklida dibagi menjadi limbah radioaktif umur pendek dan panjang dan dari bentuk fisiknya dibagi menjadi limbah radioaktif padat, cair dan gas^[3]. Dalam proses daur bahan bakar nuklir, dijumpai banyak limbah radioaktif yang mengandung uranium. Untuk mengetahui kandungan uranium, dapat dilakukan analisis dengan berbagai metoda seperti titrimetri, spektrofotometer UV-VIS, X-Ray Fluorescence (XRF), Atomic Adsorption Spectrophotometer (AAS) dan Analisis Aktivasi Neutron^[4], sedangkan metode Spektrofotometri Luminesen dapat digunakan untuk menganalisis suatu unsur misalnya boron yang berada dalam lingkungan larutan uranium nitrat^[5].

Di Instalasi Elemen Bakar Experimental Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (IEBE-PTBN) yang melakukan pengembangan bahan bakar nuklir, telah menghasilkan limbah radioaktif baik yang berbentuk padat, cair maupun gas. Khusus limbah radioaktif cair berasal dari larutan-larutan sisa proses seperti ekstraksi, pengendapan, elektroplating atau bekas analisis yang berhubungan dengan bahan radioaktif^[6,7,8]. Kandungan uranium dalam limbah radioaktif cair tersebut perlu untuk

diketahui yaitu dengan cara dianalisis menggunakan metode yang sesuai.

Banyak metode analisis uranium yang masing-masing mempunyai kelebihan maupun kekurangan. Metode gravimetri dan polarografi memberikan hasil yang cukup teliti tetapi kurang cepat, sedangkan cara konduktometri cukup cepat namun ketelitiannya kurang. Adapun metode potensiometrik memiliki ketelitian yang relatif tinggi, dapat dilaksanakan secara cepat dan preparasinya sangat sederhana, biaya yang diperlukan juga relatif murah^[9]. Oleh karena itu, dalam penelitian penentuan uranium ini digunakan metode potensiometrik.

Prinsip kerja dari alat titroprosesor ini didasarkan adanya perubahan potensial elektrode yang dimasukkan ke dalam larutan yang dianalisis. Alat potensiometer digunakan untuk menentukan unsur-unsur kimia dalam larutan secara kuantitatif. Potensiometer juga dilengkapi dengan potensiometer-titraliser yang berfungsi untuk mengetahui perubahan potensial secara elektronik hingga terjadinya titik ekuivalen secara akurat dapat ditentukan^[10]. Elektroda yang digunakan dalam potensiometer ini adalah elektroda Platina (Pt). Setelah titik ekuivalen dicapai yang ditandai dengan terjadinya perubahan potensial yang cepat (400 mV - 600 mV) maka titrasi dihentikan dan hasilnya diperoleh dari pencatatan alat dalam gram/liter Uranium. Pada penelitian ini digunakan fero sulfat sebagai reduktor dalam medium asam fosfat, yang selanjutnya dititrasi dengan kalium bikromat sebagai oksidator dengan vanadium sebagai katalisator. Metode ini dikenal sebagai metode Davies-Gray^[11].

American Society for Testing and Materials (ASTM) C 799-83 sebelumnya telah menetapkan metoda baku untuk menganalisis kadar U dalam limbah cair melalui penambahan beberapa reagen dengan volume tertentu yaitu asam fosfat sebanyak 40 mL, asam sulfamat 5 mL, ferro sulfat 5 mL, ammonium molibdat 10 mL, dan

vanadil sulfat 10 mL, untuk sampel dengan konsentrasi 100-150 gU/L^[12]. Dalam penelitian ini dilakukan modifikasi volume pereaksi yang digunakan untuk analisis U dengan beberapa variasi analisis sampel yang konsentrasinya hanya 1 g/L. Modifikasi volume yang dilakukan adalah 10%, 15%, 20%, dan 30%, dari volume sebenarnya seperti yang telah ditetapkan dalam ASTM. Selain itu, dalam penelitian ini juga dicari dan diuji keasaman yang paling cocok digunakan, dengan menggunakan modifikasi pereaksi yang memberikan hasil yang baik, untuk menganalisis kandungan uranium. Keasaman yang dipelajari yaitu 1N, 2N, 3N dan 4N.

Dalam ASTM C 799-83 tersebut, untuk menganalisis kadar uranium digunakan asam perklorat atau asam sulfat untuk menghilangkan impuritas dalam sampel yang akan diuji. Laboratorium kendali kualitas IEBE-PTBN sebelumnya menerapkan penggunaan asam perklorat sementara penggunaan asam sulfat selama ini belum pernah dilakukan. Oleh karena itu dalam penelitian ini dipelajari pengaruh penggunaan asam sulfat dalam penentuan uranium. Potensiometri adalah salah satu metoda analisis titrimetri dimana titik akhir ditemukan dengan menentukan volume yang menyebabkan perubahan potensial relatif besar. Pada prosedur ASTM, digunakan volume pereaksi yang besar dalam penentuan uranium dengan konsentrasi yang dapat dianalisis 100 – 150 gU/L. Volume pereaksi yang digunakan yaitu asam sulfamat 5 mL, asam pospat 40 mL, ferro sulfat 5 mL, ammonium molibdat 10 mL, vanadil sulfat 10 mL^[14]. Volume 100 % ini dicobakan untuk menentukan uranium dalam larutan perbandingan (standar) UNH (*Uranyl Nitrate Hexahydrate*) dengan kadar 1 gU/L menggunakan Titroprosesor.

Modifikasi volume pereaksi dilakukan untuk mencari volume yang relatif baik dalam penentuan uranium dengan konsentrasi 1 gU/L. Modifikasi yang

dilakukan yaitu dengan mengurangi pemakaian volume pereaksi (asam sulfamat, asam pospat, ferro sulfat, ammonium molibdat, vanadil sulfat) dari yang seharusnya seperti yang tertera pada ASTM guna untuk menghemat pereaksi dan mempercepat proses analisis yang akan diterapkan pada limbah radioaktif cair. *Uranyl Nitrate Hexahydrate* berfungsi sebagai standar (pembanding) dengan kadar U yang telah diketahui sebesar 1 g/L. Hal ini perlu dilakukan untuk memperoleh metoda analisis U yang konsentrasinya sekitar 1 gU/L dengan memodifikasi volume pereaksi.

Tujuan penelitian ini adalah dapat melakukan analisis uranium dalam jumlah kecil dengan mereduksi volume pereaksi seperti dalam ASTM dengan metoda potensiometri, sehingga dapat menghemat bahan kimia yang digunakan untuk menganalisis uranium, namun dengan hasil yang cukup baik dan metode ini dapat diterapkan untuk analisis uranium dalam limbah efluen radioaktif cair. Dalam pengukuran potensial larutan sel, diperlukan potensial elektroda yang tergantung pada aktivitas ionnya. Dalam analisis secara potensiometri laju perubahan potensial terlihat semakin besar saat mendekati dan menjauhi titik ekuivalen (TE) pada saat titrasi berlangsung. Hubungan antara potensial elektroda dengan aktivitas dinyatakan dengan persamaan Nernst yaitu^[13] :

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q \quad (1)$$

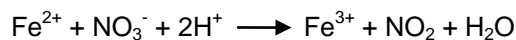
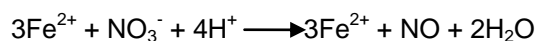
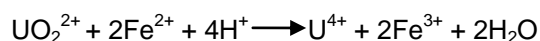
Dengan E = Potensial sel, volt, E° = Potensial elektroda standar, volt, R = Konstanta gas, J/mol K, T = Temperatur, K, Q = Aktivitas ion, n = Jumlah elektron yang ditransfer dalam reaksi, F = Konstanta Faraday, coulomb/mol.

Metode Davies Gray merupakan pengembangan analisis potensiometri untuk kadar U yang didasarkan atas reaksi reduksi-oksidasi (redoks). Mula-mula $U(VI)$

direduksi menjadi $U(IV)$ oleh zat pereduksi ferro sulfat di dalam larutan asam fosfat pekat yang mengandung asam sulfamat. Kelebihan $Fe(II)$ sulfat dioksidasi asam nitrat dengan $Mo(VI)$ sebagai katalisator. Setelah larutan diencerkan dengan air dan ditambahkan vanadium (IV) sebagai katalisator, selanjutnya penentuan keseluruhan $U(IV)$ dititrisasi dengan standar kalium dikromat secara potensiometri menggunakan elektroda platina.

Reaksi yang terjadi seperti di bawah ini :

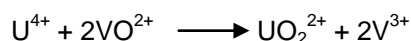
a. Di dalam larutan asam fosfat pekat



b. Di dalam asam fosfat encer :



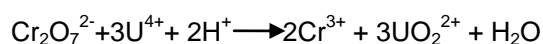
Reaksi total :



c. Reaksi selama titrasi dengan larutan kalium dikromat :



d. Kesetaraan reaksi antara U^{4+} dengan larutan dikromat :



Kadar uranium dapat diketahui langsung dari hasil pencatatan pada alat tersebut menggunakan perhitungan dengan rumus:

$$U = \frac{119 \cdot V \cdot N \cdot f}{V_c \cdot F_p} \quad (2)$$

dengan U = Kadar uranium, g/L, V = Volume titran $K_2Cr_2O_7$, mL, N = Normalitas $K_2Cr_2O_7$, g/L, f = Faktor koreksi alat, V_c = Volume cuplikan, mL, F_p = Faktor pemekatan 119 = Bobot Ekuivalen dari Uranium, g/gek.

TATA KERJA

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah uranil nitrat heksahidrat (UNH), asam nitrat, asam sulfat, ammonium heptamolibdat, kalium bikromat, asam amido sulfonat, asam pospat, vanadil sulfat, ferro sulfat, natrium hidroksida, Limbah Efluen (LE) dengan kode LE-15, dan Limbah Efluen LE-3. Alat yang digunakan adalah satu unit Potensiometer terdiri dari Titroprocessor Metrohm 672, buret dosimat Metrohm 655, pengaduk magnit Metrohm 649, pH meter dan timbangan analitik.

Sebagai tahap pertama dilakukan pembuatan larutan induk (larutan pembanding/standar) UNH konsentrasi uranium (U) 10 g/L, larutan pereaksi kalium bikromat 0,025M, asam sulfamat 1,5 M, ferro sulfat 1 M, ammonium heptamolibdat 0,4 %, vanadil sulfat 0,1 %, asam sulfat, dan asam nitrat dengan keasaman sesuai dengan keasaman limbah LE-15 dan limbah LE-3. Keasaman limbah dilakukan dengan cara titrasi menggunakan larutan NaOH. Larutan pembanding/standar UNH diencerkan hingga konsentrasi U menjadi 1 g/L. Larutan tersebut selanjutnya dianalisis dengan prosedur sesuai dengan standar ASTM, kemudian dengan memodifikasi volume pereaksi 10%, 15%, 20%, 30% dari volume pereaksi menurut standar ASTM, juga dianalisis dengan memvariasikan keasaman yaitu 1, 2, 3 dan 4N dan variasi konsentrasi U sebesar 1, 2, 3 dan 4 g/L. Masing-masing analisis dilakukan sebanyak 7 kali. Analisis dengan standar ASTM digunakan pereaksi asam sulfamat 5 mL, asam pospat 40 mL, ferro sulfat 5 mL, ammonium molibdat 10 mL dan vanadium sulfat 10 mL. Yang dimaksud dengan modifikasi volume 10% adalah penggunaan pereaksi tersebut masing-masing 10%-nya, demikian juga untuk modifikasi volume pereaksi 15, 20 dan 30%.

Pelaksanaan analisis dilakukan dengan memipet 0,1 mL larutan induk UNH lalu dimasukkan ke dalam gelas piala,

ditambahkan 5 mL asam nitrat, 3 mL asam sulfat kemudian dipanaskan, setelah dingin ditambahkan pereaksi asam sulfamat, asam pospat, diaduk hingga larutan berwarna putih susu, ditambahkan ferro sulfat dan ammonium molibdat hingga larutan berubah warna menjadi coklat, ditunggu hingga larutan menjadi bening lalu ditambahkan vanadil sulfat hingga larutan berubah warna menjadi biru bening, terakhir ditambahkan akuades 40 mL. Proses analisis dilakukan dengan mencelupkan elektrode platina ke dalam larutan yang akan dititrasi. Titrasi potensiometrik dimulai dengan menjalankan titroprosesor dan titrasi dihentikan apabila titik ekuivalen telah dicapai yaitu dengan ditandai perubahan potensial yang sangat cepat dan hasilnya terbaca pada alat dalam g/L. Dengan cara yang sama dilakukan analisis dengan variasi keasaman dan konsentrasi uranium dalam UNH, juga untuk limbah LE-15 dan LE-3 yang dilakukan secara duplo, dengan jumlah sampel masing-masing sebanyak 5 mL.

Hasil analisis dibandingkan dengan konsentrasi awal uranium standar sehingga diperoleh besaran penyimpangan yaitu Standar Deviasi/SD, presisi atau *Relative Standard Deviation* (RSD), tingkat akurasi, serta rekoveri (Rc) yaitu konsentrasi U terukur/konsentrasi U sebenarnya. Konsentrasi uranium sebenarnya ditentukan dengan memperhitungkan Faktor koreksi (Fk) yaitu konsentrasi uranium sebenarnya dibagi dengan konsentrasi uranium terukur rerata.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan uranium dalam UNH standar konsentrasi 1 gU/L sesuai standar ASTM

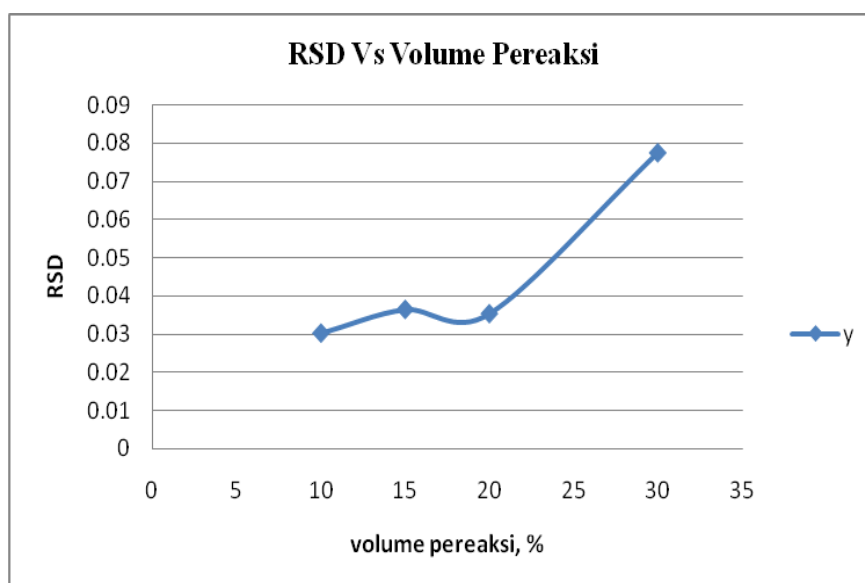
Pada penentuan konsentrasi uranium dalam uranil nitrat heksahidrat standar sesuai dengan prosedur ASTM diperoleh hasil yang menunjukkan bahwa volume pereaksi tersebut tidak dapat menentukan uranium konsentrasi 1 gU/L,

yang dibuktikan dengan tidak diresponnya (tak terdeteksi) kadar uranium pada potensial 400 mV - 600 mV dimana seharusnya potensial akan menunjukkan peningkatan yang tajam pada 590 mV. Oleh karena itu dilakukan modifikasi volume pereaksi yang digunakan yaitu dengan mengurangi jumlah pereaksi yang dipakai.

Penentuan uranium dalam UNH standar konsentrasi 1 gU/L dengan memodifikasi volume pereaksi

Metode yang dikembangkan ini akan diterapkan pada analisis limbah efluen radioaktif cair. Oleh karena itu keasaman UNH dibuat sama dengan keasaman limbah (LE-15) dengan cara menambahkan HNO_3 pekat sebagai simulasi untuk melihat kemampuan modifikasi volume pereaksi dalam menganalisis kadar U limbah LE-15 yaitu 2,875N. Tabel 1 menunjukkan besaran penyimpangan, presisi dan akurasi analisis kadar U dalam UNH standar (1 g/L) dengan keasaman yang sama dengan

limbah (LE 15). Gambar 1 menunjukkan hasil analisis kadar U dalam UNH 1 gU/L melalui modifikasi volume pereaksi terhadap presisi atau RSD (*Relative Standard Deviation*). Pada Tabel 1 terlihat bahwa semakin besar volume pereaksi yang digunakan maka standar deviasi relatif atau presisinya semakin besar. Hal ini disebabkan oleh kemampuan pereaksi yang meningkat volumenya, sedangkan kadar uraniumnya tetap, sehingga ketepatan analisis makin berkurang dan faktor koreksi analisisnya menjadi tidak sama dengan satu. Dapat dilihat pula bahwa modifikasi volume pereaksi yang digunakan untuk menganalisis uranium standar berpengaruh terhadap kadar U. Hal ini terlihat pada perbedaan nilai akurasi dan presisi dari modifikasi volume pereaksi 10, 15, 20 dan 30 %. Pada modifikasi volume tersebut akurasinya dapat dikatakan 100 %, sedangkan semakin besar persentase modifikasi volume, nilai presisinya semakin besar pula.



Gambar 1. Hubungan antara modifikasi volume pereaksi dengan RSD

Tabel 1. Hasil penentuan uranium dalam standar UNH konsentrasi 1 g/L dengan modifikasi volume pereaksi.

No	Modifikasi volume pereaksi, %	Kons. U hasil analisis, g/L	Kadar U terukur rerata (Rrt), g/L	Kons. U terukur terkoreksi, g/L	Keterangan
1	10	0,985	Rrt = 1,0489 Fk = 0,9534	0,9391	Rrt = 0,9999 ± 0,06 SD = 0,0302 Akurasi = 0,01 % Rc = 99,99 % Presisi = 3,02 %
		1,073		1,0230	
		1,037		0,9886	
		1,072		1,0221	
		1,056		1,0068	
		1,074		1,0240	
		1,045		0,9963	
2	15	1,027	Rrt = 1,0864 Fk = 0,9204	0,9452	Rrt = 1,0000 ± 0,07 SD = 0,0364 Akurasi = 0 % Rc = 100 % Presisi = 3,64 %
		1,154		1,0621	
		1,071		0,9857	
		1,106		1,0180	
		1,084		0,9977	
		1,064		0,9794	
		1,099		1,0115	
3	20	1,003	Rrt = 1,0470 Fk = 0,9551	0,9579	Rrt = 1,0000 ± 0,07 SD = 0,0353 Akurasi = 0 % Rc = 100 % Presisi = 3,53 %
		1,035		0,9885	
		1,083		1,0344	
		1,074		1,0257	
		1,040		0,9933	
		1,002		0,9570	
		1,092		1,0429	
4	30	1,137	Rrt = 0,9891 Fk = 1,0110	1,1495	Rrt = 1,0000 ± 0,15 SD = 0,0774 Akurasi = 0 % Rc = 100 % Presisi = 7,74 %
		0,979		0,9897	
		0,946		0,9564	
		0,995		1,0059	
		0,900		0,9099	
		0,943		0,9533	
		1,024		1,0352	

Nilai akurasi menunjukkan kedekatan nilai hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya. Dari hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa modifikasi volume pereaksi 10 - 30 % memberikan nilai akurasi dan rekovery (Rc) yang baik. Presisi menunjukkan tingkat *reliability* (keandalan) dari data yang diperoleh, dapat dilihat dari standar deviasi yang diperoleh dari pengukuran. Presisi yang baik akan memberikan standar deviasi relatif (RSD) kecil yang ditunjukkan oleh modifikasi volume pereaksi 10 % yaitu 3,02 %. Untuk itu modifikasi yang relatif baik dalam menganalisis U dengan konsentrasi 1 gU/L dipilih modifikasi volume 10%, karena nilai penyimpangan relatif atau presisinya paling

kecil serta nilai akurasi yang diperoleh sangat baik yaitu 0,01 % dan rekovery 99,99 %. Di samping itu juga penggunaan pereaksi lebih sedikit.

Penentuan uranium dalam limbah radioaktif LE-15 dengan memodifikasi volume pereaksi

Selain penentuan uranium dari UNH standar, dilakukan pula penentuan uranium dalam limbah efluen radioaktif cair (LE) dengan kode LE-15 yang merupakan cairan limbah hasil kegiatan penelitian yang dilakukan di laboratorium kendali kualitas IEBE. Limbah tersebut digunakan sebagai

sampel dengan keasaman dianalisis terlebih dahulu untuk menyamakan kondisi dengan UNH standar. Penentuan uranium dalam limbah LE-15 dilakukan dengan memodifikasi volume pereaksi yang sama dengan UNH standar (pembanding). Hasil analisis dapat dilihat pada Tabel 2.

Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa semakin besar modifikasi volume pereaksi yang digunakan, maka semakin kecil uranium yang teranalisis. Hal ini sesuai

dengan analisis yang dilakukan pada standar yaitu peningkatan volume pereaksi menyebabkan ketepatan analisis menjadi berkurang. Kondisi yang relatif baik adalah modifikasi volume pereaksi 10 % dilihat dari akurasi dan presisi yang sangat kecil, namun tetap memberikan rekoveri mendekati 100 %. Dengan metode yang dikembangkan ini maka konsentrasi uranium dalam limbah efluen LE-15 adalah 55,8 ppm.

Tabel 2. Hasil penentuan uranium dalam limbah LE-15 dengan memodifikasi volume pereaksi.

No	Modifikasi volume pereaksi, %	Kons. U hasil analisis, g/L	Faktor Koreksi, Fk	Kons. U terkoreksi, g/L	Kons. U rerata, g/L	Kons. U, ppm
1	10	0,058	0,953	0,055	0,0558	55,8
		0,059		0,056		
2	15	0,068	0,920	0,062	0,0644	64,4
		0,072		0,066		
3	20	0,033	0,955	0,032	0,0339	33,9
		0,038		0,036		
4	30	0,031	1,011	0,031	0,0349	34,9
		0,038		0,038		

Penentuan uranium dalam UNH standar konsentrasi 1 gU/L dengan variasi keasaman

Variasi keasaman yaitu 1, 2, 3 dan 4N dilakukan untuk mempelajari pengaruh keasaman untuk penentuan uranium dalam larutan UNH standar menggunakan modifikasi volume pereaksi 10%. Untuk mencari keasaman yang relatif baik, sejumlah asam nitrat ditambahkan dengan volume yang berbeda sesuai variasi keasaman yang akan diteliti. Pada Tabel 3 dapat dilihat hasil pengaruh variasi keasaman terhadap konsentrasi uranium dalam UNH standar dan pada Gambar 2 ditunjukkan hasil penentuan uranium dalam UNH 1 gU/L melalui variasi keasaman terhadap RSD dengan modifikasi volume pereaksi 10%.

Tampak bahwa keasaman 1, 2, 3 dan 4N memberikan nilai akurasi dan rekoveri (Rc) sangat baik masing-masing berkisar antara 0 - 0,01 % dan 99,99 – 100 %, sedangkan nilai presisi yang didapatkan masing-masing 6,47, 7,58, 6,12 dan 2,19 %.

Nilai akurasi sangat kecil menandakan bahwa ketepatan hasil yang didapat dengan nilai sebenarnya baik, hal ini ditunjukkan oleh keasaman 3N. Nilai presisi menunjukkan kedapat-ulangan dalam menganalisis sampel. Presisi yang paling kecil ditunjukkan oleh keasaman 4N sebesar 2,19 %. Jika nilai presisi kecil, berarti RSD juga kecil dan penyimpangan yang terjadi saat menganalisis juga kecil, maka keasaman yang baik untuk menganalisis U dalam standar UNH 1 g/L dengan volume pereaksi 10 % adalah keasaman 4N. Untuk

itu, keasaman 4N tetap dipilih sebagai keasaman yang cocok dalam analisis uranium dalam limbah efluen proses

mengingat efluen tersebut mengandung pengotor campuran asam atau ion-ion serta logam-logam lain.

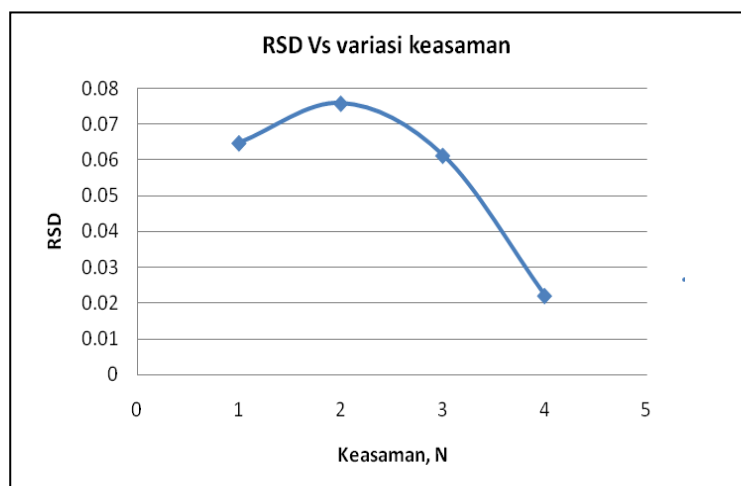
Tabel 3. Hasil penentuan uranium dalam standar UNH konsentrasi 1 g/L dengan variasi keasaman UNH.

No	Keasaman, N	Kons. U hasil analisis, g/L	Kons. U rerata (Rrt) g/L	Kons. U terkoreksi, g/L	Keterangan
1	1	1,095	Rrt = 1,0664 Fk = 0,9377	1,0268	Rrt = 0,9999 ± 0,13 SD = 0,0647 Akurasi = 0,01 % Rc = 99,99 % Presisi = 6,47 %
		1,132		1,0615	
		1,103		1,0343	
		1,124		1,0540	
		1,068		1,0015	
		0,991		0,9293	
		0,952		0,8927	
2	2	1,103	Rrt = 1,1010 Fk = 0,9082	1,0018	Rrt = 0,9999 ± 0,15 SD = 0,0757 Akurasi = 0,01 % Rc = 99,99 % Presisi = 7,58 %
		1,201		1,0908	
		1,139		1,0345	
		1,117		1,0145	
		0,938		0,8520	
		1,146		1,0409	
		1,063		0,9655	
3	3	1,072	Rrt = 0,9696 Fk = 1,0314	1,1056	Rrt = 1,0000 ± 0,12 SD = 0,0612 Akurasi = 0 % Rc = 100 % Presisi = 6,12 %
		0,903		0,9313	
		0,932		0,9612	
		0,959		0,9891	
		1,027		1,0592	
		0,961		0,9912	
		0,933		0,9623	
4	4	1,005	Rrt = 1,0445 Fk = 0,9573	0,9621	Rrt = 1,0000 ± 0,04 SD = 0,0219 Akurasi = 0 % Rc = 100 % Presisi = 2,19 %
		1,055		1,0100	
		1,080		1,0339	
		1,033		0,9882	
		1,052		1,0071	
		1,040		0,9956	
		1,047		1,0023	

Penentuan uranium dalam limbah radioaktif LE-3 dengan modifikasi volume pereaksi 10% dan keasaman 4N

Modifikasi volume pereaksi 10% dan keasaman 4N dipakai untuk penentuan uranium dalam limbah LE-3 yang sudah

dianalisis sebelumnya oleh peneliti lain, tetapi prosedur analisis yang dilakukan tidak sama dengan metoda penelitian ini, yaitu menggunakan HClO_4 , sedangkan dalam penelitian ini digunakan media asam yaitu H_2SO_4 .



Gambar 2. Hubungan antara keasaman dengan RSD.

Hal ini dilakukan untuk membandingkan hasil analisis dari cara yang berbeda. Limbah radioaktif LE-3 dipilih karena keasaman paling mendekati dengan keasaman yang diteliti pada penelitian ini yaitu 4N. Untuk limbah LE-3 yang mempunyai keasaman $4,12 \pm 0,0072$ N,

diperoleh hasil konsentrasi uranium sebesar $0,655 \pm 0,013$ g/L^[15]. Pada Tabel 4 dapat dilihat hasil analisis limbah LE-3 pada kondisi volume pereaksi 10 % dan keasaman 4N yang diperoleh dari penelitian ini.

Tabel 4. Hasil analisis kadar U dalam limbah LE-3 dengan modifikasi volume pereaksi 10% dan keasaman 4N.

No	Kons.U, g/L	Faktor koreksi	Kons. U terkoreksi, g/L	Kons. U rerata, g/L
1	0,644	0,957	0,617	Rrt = 0,614 SD = 0,011 RSD = 0,018
2	0,628		0,601	
3	0,626		0,599	
4	0,641		0,614	
5	0,657		0,628	
6	0,654		0,626	
7	0,639		0,612	

Dari Tabel 4 tampak bahwa analisis yang dilakukan dengan modifikasi metoda ASTM, yaitu dengan volume pereaksi 10% dan keasaman 4N memberikan hasil yang baik karena kadar U yang didapatkan hampir sama dengan yang dianalisis oleh peneliti sebelumnya⁽⁹⁾. Hasil ini menunjukkan bahwa metoda ASTM yang dimodifikasi dan menggunakan H_2SO_4 sebagai pengganti $HClO_4$ memberikan nilai akurasi dan presisi cukup baik.

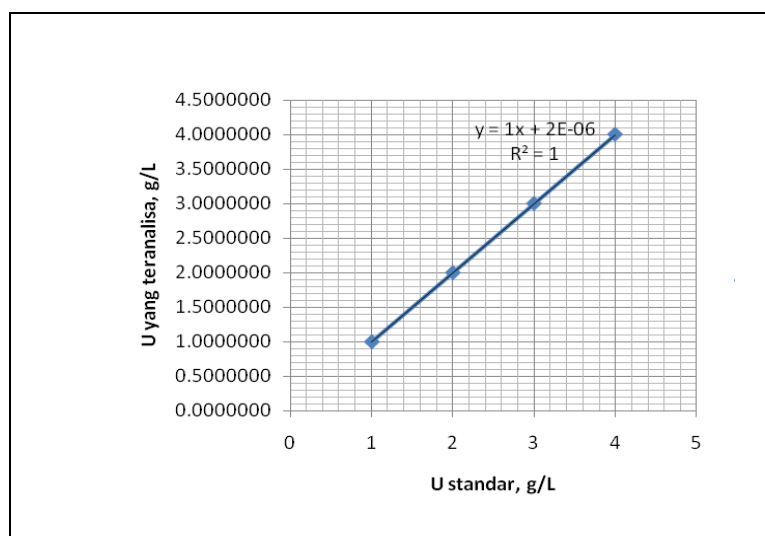
Variasi konsentrasi uranium dalam UNH standar

Untuk membuktikan bahwa volume pereaksi 10% dengan keasaman 4N dapat menganalisis U dengan hasil yang baik maka dipelajari pula variasi konsentrai U dalam UNH standar masing-masing sebesar 1, 2, 3 dan 4 g/L. Hasil analisis dapat dilihat pada Tabel 5.

Pada Tabel 5 ditunjukkan bahwa dengan modifikasi volume pereaksi 10% dan keasaman dibuat 4N, didapatkan nilai konsentrasi uranium teranalisis hampir sama dengan U awal. Hal ini dapat dilihat dari Gambar 3.

Tabel 5. Hasil analisis kadar U dalam UNH keasaman 4N dengan variasi konsentrasi U.

No	Kons.U standar, g/L	Kons. U hasil analisis, g/L	Kons. U rerata (Rrt) g/L	Kons. U terkoreksi, g/L	Keterangan
1	1	1,005	Rrt = 1,0445 Fk = 0,9573	0,9621	Rrt = 1,0000 \pm 0,04 SD = 0,0219 Akurasi = 0 % Rc = 100 % Presisi = 2,19 %
		1,055		1,0010	
		1,080		1,0339	
		1,033		0,9889	
		1,052		1,0071	
		1,040		0,9956	
		1,047		1,0023	
2	2	2,747	Rrt = 2,6567 Fk = 0,7528	2,0680	Rrt = 2,0000 \pm 0,06 SD = 0,0634 Akurasi = 0 % Rc = 100 % Presisi = 3,17 %
		2,712		2,0416	
		2,560		1,9272	
		2,545		1,9159	
		2,675		1,9686	
		2,615		2,0649	
		2,743		2,0138	
3	3	3,852	Rrt = 3,8203 Fk = 0,7853	3,0249	Rrt = 3,0000 \pm 0,03 SD = 0,0498 Akurasi = 0 % Rc = 100 % Presisi = 1,66 %
		3,795		2,9801	
		3,714		2,9165	
		3,919		3,0775	
		3,829		3,0068	
		3,791		2,9970	
		3,842		3,0171	
4	4	5,222	Rrt = 5,1791 Fk = 0,7723	4,0331	Rrt = 3,9999 \pm 0,03 SD = 0,0534 Akurasi = 0,0025 % Rc = 99,99 % Presisi = 1,33 %
		5,292		4,0872	
		5,187		4,0061	
		5,075		3,9196	
		5,192		4,0099	
		5,158		3,9837	
		5,128		3,9605	



Gambar 3. Perbandingan variasi kadar U dalam UNH dengan U yang teranalisis

Dari Gambar 3 terlihat bahwa kadar U yang teranalisis sesuai konsentrasi U awal dalam larutan UNH. Hubungan antara hasil pengukuran dan konsentrasi standar memberikan hubungan linier dengan derajat linieritas 1 yang dituangkan dalam persamaan garis $Y = 1 X + 2.10^{-6}$ dengan $R^2 = 1$. Data ini menunjukkan bahwa dengan modifikasi volume pereaksi 10% dan keasaman 4N dapat digunakan untuk analisis uranium dengan konsentrasi 1, 2, 3 dan 4 g/L dengan hasil baik dan akurat.

Perbandingan penggunaan asam sulfat

Pada ASTM C 799-83, untuk menganalisis uranium digunakan asam perklorat atau asam sulfat yang berfungsi untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang terdapat dalam limbah efluen proses radioaktif cair.

Penelitian ini menggunakan asam sulfat yang dilakukan dengan cara yang sama pada untuk asam perklorat. Untuk media perklorat, pada saat pemanasan berlangsung menimbulkan asap putih tebal yang dimaksudkan untuk menghilangkan unsur pengotor (seperti : Cr, Na, Ca, NH_4^+ , F, ClO_4^- dan SO_4^{2-}) dan juga mempercepat reaksi oksidasi uranium yang ada di dalam

sampel menjadi U(VI), sehingga uranium yang teranalisis lebih akurat.

Untuk asam sulfat pada saat pemanasan juga menimbulkan asap putih dan dimaksudkan untuk menghilangkan pengotor seperti pada asam perklorat. Kemampuan asam sulfat dan perklorat dalam menghilangkan pengotor tidak jauh berbeda. Jadi asam sulfat juga dapat digunakan seandainya asam perklorat tidak ada apalagi harganya lebih murah.

SIMPULAN

Dari penelitian tentang aplikasi dan modifikasi metoda ASTM untuk analisis uranium dalam limbah efluen radioaktif cair dapat disimpulkan bahwa:

1. Modifikasi metoda ASTM C799-83 untuk analisis uranium dalam larutan yaitu mereduksi volume pereaksi dapat dilakukan untuk menentukan kandungan uranium dengan hasil baik ditinjau dari akurasi maupun presisi. Semakin besar prosentase volume pereaksi yang digunakan untuk menganalisis U sekitar 1 g/L penyimpangannya semakin besar baik untuk sampel UNH maupun limbah LE-15.

2. Modifikasi volume pereaksi yang relatif baik untuk menganalisis uranium dalam larutan UNH konsentrasi 1 gU/L adalah 10 % dengan akurasi = 0,01 %, rekovery (R_c) = 99,99 %, presisi = 3,02 %. Untuk variasi keasaman, diperoleh hasil relatif baik yaitu keasaman 4N yang ditunjukkan oleh presisi 1,33 %.
3. Pada variasi konsentrasi uranium dalam UNH diperoleh hasil bahwa modifikasi volume pereaksi 10% dan keasaman 4N dapat digunakan pada penentuan uranium dengan konsentrasi 1-4 gU/L, akurasi 0,0025 % dan presisi 1,33 %.
4. Penerapan modifikasi volume pereaksi 10% pada metoda ASTM untuk penentuan uranium dalam limbah efluen radioaktif cair LE-15 memberikan hasil yaitu konsentrasi uranium sebesar 0,0558 g/L dan dalam limbah efluen radioaktif cair LE-3 sebesar 0,6139 g/L
5. Metoda ASTM yang dimodifikasi dan menggunakan H_2SO_4 sebagai pengganti $HClO_4$ memberikan nilai akurasi dan presisi cukup baik, sehingga kedua pereaksi dapat digunakan dalam analisis uranium dalam larutan
- [2]. R. Didiek Herhady dan Sigit. (2000). Proses Pengolahan Limbah Nuklir Bekas, URANIA No. 23-24, hal. 17-24, Serpong
- [3]. http://id.wikipedia.org/wiki/Limbah_radioaktif, diakses 31 Oktober 2012.
- [4]. Gunandjar. (2008). Analisis Uranium Dan Thorium Dalam Limbah Radioaktif Dari Proses Daur Bahan Bakar Nuklir. Prosiding Seminar Nasional Teknologi Pengolahan Limbah VI, hal 25-34, PTLR BATAN dan PP Iptek RISTEK, ISSN 1410-6086, Jakarta.
- [5]. Giyatmi, Noviarty dan Sigit. (2012). Pengaruh Pengotor Pada Penentuan Boron Dalam U_3O_8 Menggunakan Spektrofluorometri Luminesen. J. Tek. Bhn. Nukl. Vol. 8 No. 1, hal. 49-64, Serpong.
- [6]. Torowati, Asminar, Rahmiati dan Ngatijo. (2006). Pemungutan Uranium Dalam Limbah Radioaktif Cair Menggunakan Ekstraktan Tri Oktil Amin (TOA). Hasil-hasil Penelitian EBN ISSN 0854 – 5561, Serpong.
- [7]. Torowati, Proses Stripping Uranium Dari Larutan Fase Organik Hasil Ekstraksi Limbah Radioaktif Cair Dengan Tri Oktil Amin. (2007). Hasil-Hasil Penelitian EBN Tahun 2007, ISSN 0854 – 5561, Serpong.
- [8]. Noor Yudhi. (2007). Pemungutan Uranium Di Dalam Efluen Proses Kimia Dengan *Electroplating*. Hasil-hasil Penelitian EBN Tahun 2007, ISSN 0854 – 5561, Serpong
- [9]. Noor Yudhi, Ketelitian Titrasi Potensiometrik Uranium Termodifikasi Untuk Alikot 1-20 mg Dengan Menggunakan Besi(II) Sulfat Sebagai Reduktor, <http://www.scribd.com/doc/7752497/Iso-1>, diakses 5 Nopember 2012.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada para pembantu peneliti dan supervisor di kelompok Kendali Kualitas Bidang Bahan Bakar Nuklir – PTBN, serta semua pihak yang telah membantu hingga terlaksana dan selesainya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. <http://www.wnti.co.uk/nuclear-transport-facts-what-is-transported-and-how/back-end.aspx>, diakses 1 November 2012.

-
- [10]. Boybul, Yanlinastuti, Sutri Indaryati, dan Syamsul Fatimah. (2005). Kualifikasi Alat Potensiometer METROHM 682 untuk Penentuan Kadar Uraniu. Hasil-hasil Penelitian EBN Tahun 2005, Serpong
- [11]. W. Davies and W. Gray, A Rapid And Specific Titrimetric Method For The Precise Determination Of Uranium Using Iron(II) Sulphate As Reductant, diakses dari <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914064801715>, diakses 6 November 2012.
- [12]. <http://www.doceng.com/product.php?productid=2000700>, ASTM C 799-83#2000700, Standard Methods for Chemical, Mass Spectrometric, Spectrochemical, Nuclear-Grade Uranyl Nitrate Solutions, diakses 6 Nov 2012.
- [13]. http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Nernst_Equation, diakses 23 Nopember 2012.
- [14]. Aigner, Helmuth, Steven Balsley, Josef Berger, Norbert Doubek, and Alfred Zoigner, Validation of the Automated Davies/Gray Procedure Results and Conclusions. IAEA Safeguards Analytical Laboratory (SAL).
- [15]. Ngatijo, Pranjono, B.S. Galuh dan M.M. Lilis Windaryati. (2006). Analisis Kadar Uranium dan Keasaman dalam Limbah Cair Untuk Keperluan Akunting Bahan Nuklir. Hasil-hasil Penelitian EBN Tahun 2006, ISSN 0854 – 5561, Serpong.